# Das neue komplexe Barium-Mercurid $Ba_{20}Hg_{103}$ und seine ternären Zink- und Cadmium-Varianten

The New Complex Barium Mercuride $Ba_{20}Hg_{103}$ and its Ternary Zinc and Cadmium Variants

Marco Wendorff und Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. C. Röhr. E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de

*Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 893 – 906 / DOI: 10.5560/ZNB.2012-0186
Received July, 8, 2012

$Ba_{20}Hg_{103}$, the next Hg-rich binary barium mercuride after $BaHg_{11}$ and $BaHg_6$, was synthesized from melts of the elements, which were slowly cooled from 550 to 200 °C. It forms a new complex cubic structure type ($F\bar{4}3m$, $a = 2333.30(10)$ pm, $Z = 4$, $R1 = 0.0651$) with four Ba und 13 Hg positions as determined by means of single-crystal X-ray diffraction. The structure can be best described by decomposing it into four types (**A** to **D**) of space-filling distorted truncated octahedra (sodalite or $\beta$-cages) centered at the four sites with $\bar{4}3m$ point group symmetry of the space group. The cages **C** and **D** are centered by $[Hg_8]$ tetrahedra stars, which are connected *via* $[Hg(13)Hg_8]$ cubes to form a diamond-type network. The polyhedra **B** contain a section of the Laves phase $MgCu_2$ (five $[Hg_4]$ tetrahedra sharing corners). The smallest polyhedron **A** contains a truncated tetrahedron $[HgHg_{12}]$ surrounded by a strongly covalently bonded mercury shell. The ternary cadmium derivative $Ba_{20}Cd_4Hg_{99}$ ($a = 2331.57(14)$ pm, $R1 = 0.0465$) is isotypic, whereas in the related zinc mercuride $Ba_{20}Zn_5Hg_{99}$ ($a = 2332.33(7)$ pm, $R1 = 0.0436$) one of the tetrahedra stars is filled by an extra zinc atom and is thus distorted into a $[ZnHg_8]$ cube. This extra zinc atom causes the small change in the compounds formula. The four crystallographically different Ba cations are coordinated by 17 or 18 Hg atoms. The mercury atoms themselves are surrounded by 10 to 13, in one case 16, Hg/Ba neighbors. The shortest Hg−Hg distances ($d^{min}_{Hg-Hg} = 285.8$ pm) are found for the strong covalent bonds in the shell around the sodalite cages **A** and the cubes around Hg(13). The bonding modes (Hg−Hg distances and overall coordinations numbers) of the different Hg atoms of $Ba_{20}Hg_{103}$ are discussed in comparison with those in the more Hg-rich compounds $BaHg_6$ and $BaHg_{11}$. According to their crystal-chemical properties, the Hg atoms in Hg-rich mercurides can be classified into four different groups, from mainly covalent to polar intermetallic and pure metallic, to finally cationic centers.

*Key words:* Mercurides, Barium, Crystal Structure

## Einleitung

Die Strukturchemie binärer Quecksilber-reicher Alkali- und Erdalkalimetall-Mercuride ist extrem vielfältig und vom Auftreten vieler z. T. singulärer Strukturen geprägt [1 – 7]. Die Reihen der jeweils Hg-reichsten Amalgame [$Cs_2Hg_{27}$ (Hg:$A$ = 13.5, [4]), $Rb_3Hg_{20}$ (6.67, [5]), $Na_{11}Hg_{52}$ (4.73, [3]) bzw. $(Sr,Ba)Hg_{11}$ (11, [2]), $Ca_{10.92}Hg_{54.08}$ (4.95, [8])] zeigen, dass umso Hg-reichere Phasen existieren, je größer die Radien der Gegenionen sind. Verglichen mit anderen polaren intermetallischen Phasen mit ähnlicher Elektronegativitätsdifferenz zwischen $A$ und $M$, z. B. den Metalliden der $p$-Blockmetalle, sind die Verbindungen mit $M$ aus der Zn-Gruppe [9, 10], und besonders von Hg, ungewöhnlich $M$-reich.

In den Mercuriden wird die chemische Bindung durch die variablen Bindungsmodi von Quecksilber bestimmt, das einerseits kurze kovalente Hg−Hg-Bindungen mit entsprechend ausgeprägten bindungskritischen Punkten ausbildet, zusätzlich aber weitere Hg-Nachbarn in Abstandsbereichen um 300 pm zeigt, die ebenfalls noch bindungskritische Punkte tragen [7]. Zusätzliche Variabilität erfährt die Kristallchemie durch die Tatsache, dass Hg auch auf den ‚Kationen'-Positionen eingebaut werden kann [8] oder ausschließlich von Hg-Atomen koordiniert vorliegen kann [2, 4, 11, 12]. Die aus Bandstruk-

© 2012 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

turrechnungen ermittelten Bader-Ladungen zeigen entsprechend neben den überwiegenden Hg-Lagen mit negativer auch solche mit annähernd neutraler oder sogar positiver Ladung [2, 7, 12, 13].

Die Hg-reichsten Erdalkalimetall-Mercuride sind, wie schon sehr lange bekannt ist, die Verbindungen mit $BaHg_{11}$-Strukturtyp [2, 14 – 18]. Kürzlich konnten Tkachuk und Mar [11] im System Sr–Hg mit $SrHg_8$ eine weitere Hg-reiche binäre Phase charakterisieren, die im Phasendiagramm bislang nicht verzeichnet war. Mit Barium als Erdalkalimetall-Kation konnten wir kürzlich auch die Verbindung $BaHg_6$ einkristallin darstellen und untersuchen [7], die strukturell einige Ähnlichkeiten mit $SrHg_8$ aufweist. Im Zusammensetzungsbereich Hg:$A \sim 5$, wurden – ebenfalls erst vor einigen Jahren – die in der älteren Literatur als ‚$A_{14}Hg_{51}$' (Hg:$A = 3.64$) mit $Gd_{14}Hg_{51}$-Strukturtyp [15] beschriebenen Ca- und Sr-Mercuride zu $Ca_{10.92}Hg_{54.08}$ (4.95) bzw. $Sr_{10.48}Hg_{54.52}$ (5.20) korrigiert. Der kleine Homogenitätsbereich resultiert dabei aus der partiellen Besetzung einer der $A$-Positionen durch Quecksilber und Erdalkalimetall [8]. Das Phasendiagramm Ba–Hg von Bruzzone und Merlo (1975 [14]) enthielt in diesem Bereich neben $BaHg_6$ (dimorph mit $T^{\alpha\rightarrow\beta} = 255\,°C$; peritektische Zersetzung bei $T^{peri.} = 410\,°C$) die strukturell unbekannten Mercuride ‚$Ba_2Hg_{\sim 9}$' ($T^{peri.} = 505\,°C$; Hg:Ba = 4.5) und ‚$BaHg_4$' ($T^{kongr.} = 517\,°C$; Hg:Ba = 4). Die beiden zuletzt genannten Phasen wurden 1990 von Guminski [19] aufgrund von Analogiebetrachtungen zu den Ca- und Sr-Systemen und ohne Strukturbestimmungen zu $Ba_7Hg_{31}$ ($Ba_7Cd_{31}$-Typ; Hg:Ba = 4.43) und ‚$Ba_{14}Hg_{51}$' ($Gd_{14}Ag_{51}$-Typ; Hg:Ba = 3.64) korrigiert.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese und die komplexe kubische Kristallstruktur der nach $BaHg_{11}$ und $BaHg_6$ nächst Hg-ärmeren Verbindung $Ba_{20}Hg_{103}$ (Hg:Ba = 5.15), von der mit $Ba_{20}Cd_4Hg_{99}$ und $Ba_{20}Zn_5Hg_{99}$ auch ternäre Zn- und Cd-substituierte Varianten dargestellt werden konnten.

## Experimenteller Teil

*Synthesen und Phasenbestimmungen*

Das neue binäre und die ternären Barium-Mercuride wurden in Schmelzreaktionen aus den Elementen Barium (Metallhandelsgesellschaft Maassen, Bonn, 99 %), Quecksilber (Merck KGaA, p. a.) und Zink (Granulat, Merck KGaA, 99.9 %) bzw. Cadmium (Stücke, ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe 99.9999 %) synthetisiert. Jeweils *ca.* 1 g der Elemente wurde unter Argonschutzgasatmosphäre in Tantal-Tiegel eingewogen und die Tiegel im Lichtbogen verschweißt. Das Temperaturprogramm wurde dem Schmelzverhalten der binären Barium-Mercuride in diesem Zusammensetzungsbereich angepasst (s. u.). Zur Phasenbestimmung wurden von allen Proben Pulverdiffraktogramme der Probenquerschnitte mit Transmissions-Pulverdiffraktometer-Systemen STADI P mit linearen PSDs der Fa. Stoe & Cie., Darmstadt, mit Mo$K_\alpha$-Strahlung aufgenommen.

Die ersten Verbindungen des Strukturtyps waren die Zink- und die Cadmium-substituierten Vertreter, die bei Untersuchungen der Phasenbreiten der 1:6-Verbindungen [7] der allgemeinen Formel $Ba(Zn/Cd)_xHg_{6-x}$ bei $x = 1.5$ entstanden: Die Probe $BaZn_{1.5}Hg_{4.5}$ (245.5 mg/1.788 mmol Ba; 176.2 mg/2.695 mmol Zn; 1603.0/7.991 mmol Hg) sowie die entsprechende Cd-haltige Probe $BaCd_{1.5}Hg_{4.5}$, bestehend aus 234.0 mg (1.704 mmol) Barium, 286.3 mg (2.547 mmol) Cadmium und 1538.2 mg (7.668 mmol) Quecksilber, lieferten röntgenographisch annähernd phasenreine Pulver der beiden ternären Mercuride $Ba_{21}Zn_5Hg_{98}$ und $Ba_{21}Cd_5Hg_{98}$. Dabei wurden die Proben rasch auf 700 °C erhitzt, mit 20 °C/h zunächst auf 550 °C und anschließend mit 5 °C/h auf 200 °C abgekühlt. Beide Verbindungen ließen sich, jeweils mit geringen Anteilen der hexagonalen Phase $Ba_7Hg_{31}$, auch aus stöchiometrischen Proben [$Ba_{21}Zn_5Hg_{98\text{-}99}$: 248.7 mg (1.811 mmol) Ba, 28.3 mg (0.433 mmol) Zn und 1690.6 mg (8.428 mmol) Hg bzw. $Ba_{21}Cd_5Hg_{98}$: 258.6 mg (1.883 mmol) Ba, 50.6 mg (0.450 mmol) Cd sowie 1760.2 mg (8.775 mmol) Hg] direkt erhalten.

Das binäre Mercurid $Ba_{20}Hg_{103}$ (Hg:Ba = 5.15) wurde wegen des bekannten inkongruenten Schmelzverhaltens unter Verwendung des o. g. Temperaturprogramms aus wenig Hg-reicheren Proben wie z. B. $Ba_4Hg_{21}$ (Hg:Ba = 5.25; 221.6 mg/1.614 mmol Ba; 1699.3 mg/8.472 mmol Hg) praktisch röntgenrein erhalten. Entsprechend der Einwaage zeigt das Pulverdiffraktogramm neben dem dominierenden Reflexmuster von $Ba_{20}Hg_{103}$ lediglich einige Fremdreflexe, bei denen es sich um die Hauptreflexe der Hg-reicheren Verbindung $BaHg_6$ [7] handelt.

*Kristallstrukturbestimmungen*

Die Bestimmung der Kristallstrukturen der Barium-Mercuride erfolgte auf Diffraktometern mit Image-Plate- (Stoe IPDS-II) bzw. CCD-Detektor (Bruker Apex II Quazar, Mikrofokus-Röhre). Die silberhell-metallisch glänzenden xenomorphen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristallbruchstücke wurden unter getrocknetem Paraffinöl in Lindemann-Kapillaren eingeschlossen. Die gesammelten Reflexe ließen sich für alle drei Verbindungen mit einem

kubisch flächenzentrierten Gitter hoher Laue-Klasse indizieren. Da keine weiteren Auslöschungsbedingungen vorliegen, kamen als mögliche Raumgruppen $Fm\bar{3}m$, $F\bar{4}3m$ und $F432$ in Frage. Die Lösung der Struktur gelang in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mittels Direkter Vorzeichenbestimmungsmethoden mit dem Programm SHELXS-97 [20, 21]. Sie lieferte bereits alle 17 kristallographischen Lagen, die mit dem Programm STRUCTURE TIDY [22] standardisiert und auf der Basis der Höhen der Fourier-Maxima (Programm SHELXL-97 [21, 23]) und von Abstandsbetrachtungen den Elementen zugeordnet wurden. Beide Kriterien führten bei 16 der 17 Atompositionen zur eindeutigen Zuordnung von Barium und Quecksilber. Einzig die Position Hg(12) erfordert eine genauere Betrachtung: Aufgrund ihrer chemischen Umgebung von 12 Hg-Atomen in weitem Abstand von fast 350 pm erscheint sie zunächst als typische Kationen- und damit Barium-Position. Bei der probeweisen Besetzung dieser Lage mit Barium nimmt der isotrope Auslenkungsparameter allerdings unphysikalisch kleine Werte (0.1 $pm^2$) an, und in der Differenz-Fourier-Karte treten zusätzlich in der direkten Nachbarschaft dieser Position Maxima mit mehr als $10\,e^-\,10^{-6}\,pm^{-3}$ auf. Dies zeigt eindeutig, dass diese kristallographische Lage durch Quecksilber besetzt ist (s. auch Diskussion zur Kristallchemie unten). Die in der abschließenden Verfeinerung erhaltenen kristallographischen Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt (s. a. [24].) Die Cadmium-Verbindung wurde mit den Koordinaten des binären Mercurids als Startwerten verfeinert. Dabei zeigte die Position Hg(13) einen deutlich erhöhten Auslenkungsparameter von 890 $pm^2$, der sich bei Besetzung dieser Lage mit Cadmium zu 356 $pm^2$ normalisierte. Im Fall der Verfeinerung der Daten der Zink-Verbindung treten vergleichbare Effekte auf, auch hier liegt daher eine Lage Zn(13) vor. Zudem zeigt die Differenz-Fourier-Karte in diesem Fall weitere Elektronendichte von *ca.* $25\,e^-\,10^{-6}\,pm^{-3}$ auf der in der reinen Quecksilber-Verbindung nicht besetzten Position $4a$. Die Verfeinerung der Besetzung dieser Position zeigt, dass diese Lage vollständig mit Zink besetzt ist. Auffällig ist auch die ‚Reaktion' der Hg-Umgebung auf diese Besetzung: Die deutliche Änderung des $x$-Parameters von Hg(8) (s. Tabelle 2) entspricht einer Verzerrung der Tetraedersterne $[Hg(8,9)_4]$ zu Würfeln $[ZnHg(8,9)_8]$ und führt damit zu kristallchemisch sinnvollen Zn–Hg-Abständen (s. Strukturbeschreibung und Diskussion sowie Abbildung 5).

## Ergebnisse und Diskussion

### *Synthesen und Phasenbeziehungen*

Das in der Literatur bekannte Phasendiagramm des Systems Ba–Hg aus dem Jahr 1975 zeigt eine kongruent bei 517 °C schmelzende Verbindung, die in der ursprünglichen Arbeit von Bruzzone und Merlo [14] der Zusammensetzung $BaHg_4$ zugeordnet wurde. Auf

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung, Strukturbestimmung und -verfeinerung von $Ba_{20}Hg_{103}$, $Ba_{20}Cd_4Hg_{99}$ und $Ba_{20}Zn_5Hg_{99}$.

| Verbindung | $Ba_{20}Hg_{103}$ | $Ba_{20}Cd_4Hg_{99}$ | $Ba_{20}Zn_5Hg_{99}$ |
|---|---|---|---|
| Kristallsystem | | kubisch | |
| Raumgruppe | | $F\bar{4}3m$, Nr. 216 | |
| Gitterparameter $a$ [pm] | 2333.30(10) | 2331.57(14) | 2332.33(7) |
| Volumen der EZ [$10^6$ $pm^3$] | 12 703.2(5) | 12 674.9(8) | 12 687.3(4) |
| $Z$ | | 4 | |
| Dichte (röntgenogr.) [$g\,cm^{-3}$] | 12.24 | 12.08 | 12.00 |
| Diffraktometer | | Bruker AXS (Mo$K_\alpha$-Strahlung) | |
| Absorptionskoeff. $\mu_{MoK_\alpha}$ [$mm^{-1}$] | 130.0 | 126.1 | 126.2 |
| $\theta$-Bereich [°] | | 1.8 – 30.0 | |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 26 827 | 24 210 | 66 208 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 1811 | 1859 | 1858 |
| $R_{int}$ | 0.1962 | 0.1021 | 0.1318 |
| Korrekturen | | Lorentz, Polarisation, Absorption (Multiscan) | |
| Strukturbestimmung | | SHELXS-97 [20, 21] | |
| Strukturverfeinerung | | SHELXL-97 [21, 23] | |
| Zahl der freien Parameter | 73 | 73 | 74 |
| Goodness-of-fit on $F^2$ | 0.980 | 1.059 | 1.078 |
| $R1$ [für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$] | 0.0651 | 0.0465 | 0.0436 |
| $wR2$ [für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$] | 0.0873 | 0.1134 | 0.0908 |
| $R1$ (alle Daten) | 0.1147 | 0.0563 | 0.0534 |
| $wR2$ (alle Daten) | 0.0952 | 0.1181 | 0.0939 |
| Restelektronendichte [$e^-\,10^{-6}\,pm^{-3}$] | +4.0/−4.0 | +4.2/−4.2 | 6.7/−3.8 |

Tabelle 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$pm^2$] in der Kristallstruktur von $Ba_{20}Hg_{103}$, $Ba_{20}Cd_4Hg_{99}$ und $Ba_{20}Zn_5Hg_{99}$.

| Atom | Wyckoff-Lage | $x$ | $y$ | $z$ | Parameter | Werte für $Ba_{20}Hg_{103}$ | $Ba_{20}Cd_4Hg_{99}$ | $Ba_{20}Zn_5Hg_{99}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ba(1) | 16*e* | $x$ | $x$ | $x$ | $x =$ | 0.59695(9) | 0.59750(8) | 0.59708(7) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 74(8) | 85(6) | 121(5) |
| Ba(2) | 16*e* | $x$ | $x$ | $x$ | $x =$ | 0.84294(10) | 0.84345(9) | 0.84475(8) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 150(10) | 159(7) | 191(7) |
| Ba(3) | 24*f* | $x$ | 0 | 0 | $x =$ | 0.18245(12) | 0.18265(10) | 0.18263(10) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 101(7) | 96(5) | 134(4) |
| Ba(4) | 24*g* | $x$ | 1/4 | 1/4 | $x =$ | 0.05194(14) | 0.05002(12) | 0.05191(11) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 120(7) | 117(5) | 162(5) |
| Hg(1) | 96*i* | $x$ | $y$ | $z$ | $x =$ | 0.11870(5) | 0.11828(5) | 0.11946(4) |
| | | | | | $y =$ | 0.23591(5) | 0.23517(5) | 0.23680(4) |
| | | | | | $z =$ | 0.53123(5) | 0.53031(5) | 0.53183(5) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 271(3) | 282(3) | 321(3) |
| Hg(2) | 48*h* | $x$ | $x$ | $z$ | $x =$ | 0.20670(5) | 0.20673(5) | 0.20688(4) |
| | | | | | $z =$ | 0.61331(8) | 0.61270(8) | 0.61398(7) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 295(5) | 261(4) | 321(3) |
| Hg(3) | 48*h* | $x$ | $x$ | $z$ | $x =$ | 0.14786(5) | 0.14781(4) | 0.14738(3) |
| | | | | | $z =$ | −0.00172(8) | −0.00106(7) | 0.00228(6) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 229(4) | 201(3) | 223(3) |
| Hg(4) | 48*h* | $x$ | $x$ | $z$ | $x =$ | 0.13913(6) | 0.13911(6) | 0.14010(5) |
| | | | | | $z =$ | 0.45428(8) | 0.45362(9) | 0.45384(7) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 404(6) | 499(6) | 538(5) |
| Hg(5) | 16*e* | $x$ | $x$ | $x$ | $x =$ | 0.19841(8) | 0.19877(9) | 0.19937(7) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 315(8) | 387(8) | 316(6) |
| Hg(6) | 16*e* | $x$ | $x$ | $x$ | $x =$ | 0.32380(7) | 0.32346(7) | 0.32493(6) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 263(7) | 248(6) | 278(5) |
| Hg(7) | 16*e* | $x$ | $x$ | $x$ | $x =$ | 0.45379(7) | 0.45400(7) | 0.45367(6) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 203(6) | 239(5) | 248(5) |
| Hg(8) | 16*e* | $x$ | $x$ | $x$ | $x =$ | 0.05200(8) | 0.05206(7) | 0.06365(8) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 322(9) | 223(6) | 309(6) |
| Hg(9) | 16*e* | $x$ | $x$ | $x$ | $x =$ | 0.92635(7) | 0.92663(6) | 0.92844(5) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 128(6) | 120(4) | 166(4) |
| Hg(10) | 48*h* | $x$ | $x$ | $z$ | $x =$ | 0.10216(5) | 0.10323(5) | 0.10280(4) |
| | | | | | $z =$ | 0.24262(8) | 0.24279(7) | 0.23946(7) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 322(5) | 250(3) | 310(3) |
| Hg(11) | 24*f* | $x$ | 0 | 0 | $x =$ | 0.33336(9) | 0.33500(8) | 0.33323(8) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 212(5) | 220(4) | 345(5) |
| Hg(12) | 4*d* | 3/4 | 3/4 | 3/4 | $U_{äquiv.} =$ | 261(14) | 341(13) | 343(12) |
| *M*(13) | 16*e* | $x$ | $x$ | $x$ | $x =$ | 0.12341(13) | 0.12335(17) | 0.1300(2) |
| | | | | | $U_{äquiv.} =$ | 804(13) | 356(12) | 450(2) |
| Zn | 4*a* | 0 | 0 | 0 | $U_{äquiv.} =$ | – | – | 810(7) |

der Hg-reicheren Seite dieser Phase liegt eine zunächst als ‚$Ba_2Hg_{\sim 9}$‘ bezeichnete weitere Verbindung, die inkongruent nur wenige Grad unterhalb, bei 505 °C, schmilzt. Die Pulverdiffraktogramme dieser Phase zeigten das Reflexmuster des ‚$Ba_2Cd_{\sim 9}$‘-Typs (später korrigiert zu $Ba_7Cd_{31}$ [25]; Cd:Ba = 4.43).

1990 korrigierte Guminski [19] lediglich auf der Basis von Analogiebetrachtungen zu den Calcium- und Strontium-Systemen die Zusammensetzung von ‚$BaHg_4$‘ zu $Ba_{14}Hg_{51}$ ($Gd_{14}Ag_{51}$-Typ; Hg:Ba = 3.64). Diese Verbindung wurde jedoch weder in unseren Arbeiten noch in der Literatur je beobachtet. Die eigenen präparativen Untersuchungen (s. Experimenteller Teil) der Phasenbildung binärer Barium-Mercuride in diesem Zusammensetzungsbereich zeigen, dass aus Proben, die bezüglich ihres Hg-Gehalts zwischen den beiden gesicherten Verbindungen $BaHg_6$ und $Ba_7Hg_{31}$ (Hg:Ba = 4.43, vgl. [25]) liegen (z. B. Hg:Ba = 5.25), die neue Phase $Ba_{20}Hg_{103}$ annähernd phasenrein kristallisiert werden kann, wenn im Temperaturbereich zwischen 550 und 200 °C sehr langsam abgekühlt wird. Nach dem

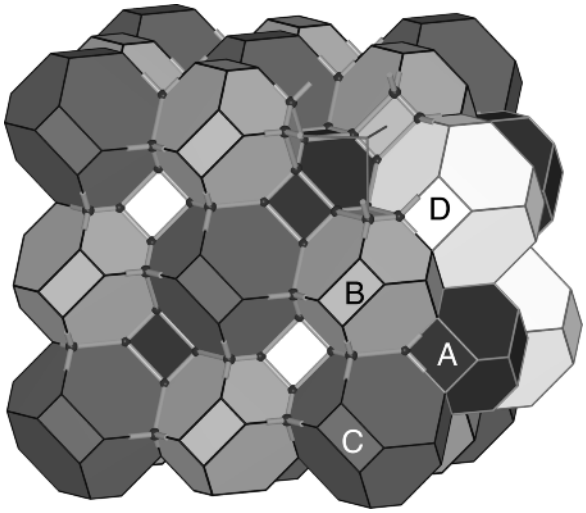


Abbildung 1. Kristallstruktur von $Ba_{20}Hg_{103}$: Parkettierung des Raums analog zur Sodalith-Struktur in verzerrte abgestumpfte Hg(1)-Oktaeder ($\beta$- oder Sodalith-Käfige) **A** (schwarze Polyeder), **B** (hellgrau), **C** (dunkelgrau) und **D** (weiss); schwarze Kugeln: Hg(1) [33].

derzeitigen Stand der Untersuchungen scheint die Titelverbindung der Phase ‚$Ba_2Hg_{\sim 9}$' von Bruzzone und Merlo zu entsprechen. Die noch nicht vollständig strukturell untersuchte, jedoch aufgrund der Pulverdiffraktogramme und erster Einkristalluntersuchungen gesicherte Verbindung $Ba_7Hg_{31}$ entspräche damit ‚$BaHg_4$'. Damit in Übereinstimmung ist das offensichtliche Fehlen von $Ba_{14}Hg_{54}$ im System Ba-Hg. Proben, die etwas Hg-ärmer als $BaHg_4$ sind, sind bedauerlicherweise extrem schlecht kristallisiert, und die Pulverdiffraktogramme mit wenigen sehr breiten Reflexen lassen sich bislang keiner bekannten Verbindung zuordnen.

Die Cd- und die Zn-substituierten Varianten von $Ba_{20}Hg_{103}$, die zuerst bei Untersuchung der Phasenbreiten der Verbindungen $Ba(Zn/Cd)_xHg_{6-x}$ angefallen waren (s. Experimenteller Teil), sind bei gleicher Temperaturführung aus stöchiometrischen Proben phasenrein zugänglich.

*Strukturbeschreibung von $Ba_{20}Hg_{103}$*

Die komplexe kubische Struktur mit vier Barium- und insgesamt 13 Quecksilber-Lagen lässt sich auf verschiedene Arten beschreiben.

Die Atome der einzigen allgemeinen Lage Hg(1) alleine unterteilen die Elementarzelle, ähnlich wie die Si-Atome im Sodalith, in vier unterschiedliche $\beta$-Käfige (Sodalith-Käfige, abgestumpfte Oktaeder, Abb. 1). Diese parkettieren den Raum vollständig, die Beschreibung der Inhalte und Verknüpfung dieser $[Hg(1)_{24}]$-Käfige stellt damit eine Möglichkeit zur vollständigen Beschreibung der Kristallstruktur dar. Die Zentren der vier unterschiedlichen $\beta$-Käfige mit den Bezeichnungen **A**, **B**, **C** und **D** befinden sich dabei auf den vier kristallographischen Positionen 4*a* bis 4*d* der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit tetraedrischer $\bar{4}3m$-Punktsymmetrie. Jeder der vier Käfige wird von sechs symmetrisch äquivalenten Vierecken und insgesamt acht Secksecken zweier verschiedener Formen begrenzt. Insgesamt liegen vier unterschiedliche Kantenlängen (bezeichnet mit **k**, **l**, **m** und **n**) vor, die zwei verschiedene Vierringe und vier verschiedene Sechsringe begrenzen.

Das Zentrum der kleinsten $\beta$-Käfige **A** (Abb. 2 oben links) mit einem Volumen von $601.3 \times 10^6$ pm$^3$ bilden die Hg(12)-Atome auf der speziellen Lage 4*d* ($\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$). Diese Hg(12)-Atome sind von gekappten Tetraedern aus Hg(2)-Atomen umschlossen, deren Sechseckflächen durch die Ba(2)-Kationen überkappt sind (Abb. 3 links). Damit resultiert für Hg(12) die Koordinationssphäre eines Frank-Kasper-Polyeders 16 (FK-16). Um dieses FK-16-Polyeder folgt schließlich das gekappte Oktaeder der Hg(1)-Atome, das die Begrenzung der Sodalith-Käfige bildet. Das Innere von **A** ist damit sehr Quecksilber-reich, die Hülle dagegen von starker kovalenter Bindung bestimmt: Die Hg(1)-Atome sind tetraedrisch mit Hg(2) (nach innen) und drei weiteren Atomen Hg(1), Hg(3) und Hg(4) der Hülle verknüpft (vgl. die Hg-Koordination in $BaHg_2$, $KHg_2$-Typ). Die zugehörigen Bindungslängen **a** bis **e** in diesem kovalenten Gerüst aus Hg(1) bis Hg(4) betragen 285.8 (**e**) bis 292.4 pm (**d**) (Tab. 3). Sie bilden, mit der Ausnahme der Würfelkoordination von Hg(13) (s. u.), die kürzesten Hg−Hg-Abstände in der Struktur. Die verzerrten Hg(1)-Vierringe des Sodalith-Käfigs mit den Kantenlängen 397 (**l**) und 474 pm (**m**) bilden die gemeinsamen Flächen zwischen den Käfigen **A** und **D** (kurz $4^{\mathbf{lm}}_{\mathbf{AD}}$). Die Vierringe sind durch Hg(3)- und Hg(4)-Atome zu gewellten Achtringen erweitert. Die vier Sechseckflächen $6^{\mathbf{km}}_{\mathbf{AC}}$ enthalten die kürzeste Hg(1)-Hg(1)-Kante (**k**), die der Hg−Hg-Bindung **b** entspricht. Sie sind durch drei Hg(4)-Atome zu Neunringen erweitert. Jeder Ring ist von einem Hg(9)-Atom überkappt, die Bindung Hg(3)−Hg(9) (**f**) ist dabei mit 296.9 pm etwas länger

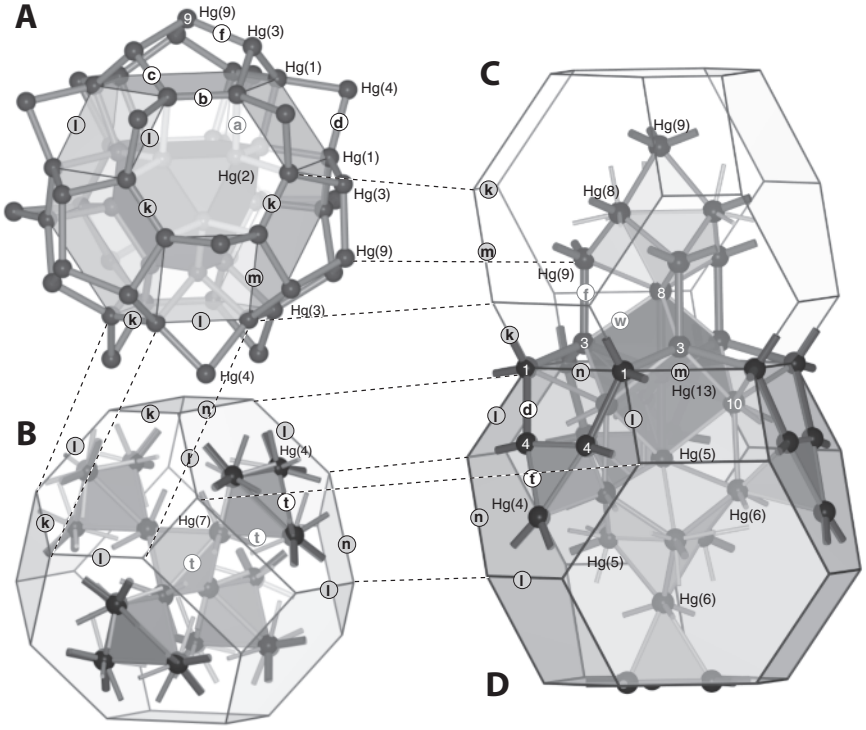


Abbildung 2. Explosionszeichnung der Struktur von $Ba_{20}Hg_{103}$ mit Füllung der vier unterschiedlichen Hg(1)-Sodalith-Käfige (transparente Polyeder: Sodalith-Käfige; schwarze Kugeln: Hg; starke dunkelgraue Stäbe: kurze Hg−Hg-Bindungen **a** bis **f**; hellgraue dünne Stäbe: längere Hg−Hg-Bindungen **t** und **w**; Bezeichnung der Bindungen und Käfigkanten (**k** bis **n**) s. Text und Tabelle 3; [33]).

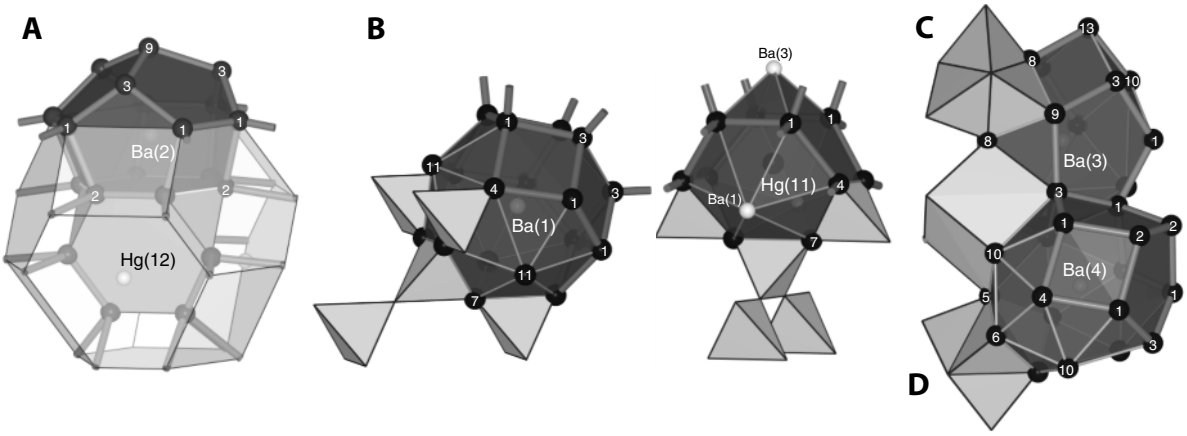


Abbildung 3. Koordinationspolyeder der Ba-Kationen und von Hg(11) (dunkle transparente Polyeder) in der Kristallstruktur von $Ba_{20}Hg_{103}$, mit der Orientierung zu den Hg-Bauelementen in den Sodalith-Käfigen **A** (links), **B** (Mitte) und **C/D** (rechts) [33].

als die zwischen den Atomen Hg(1) bis Hg(4). Insgesamt weisen Hg(2) und Hg(3) drei kurze Hg−Hg-Abstände zu ihren Nachbarn auf; Hg(4) bleibt, bei Betrachtung nur der kurzen Hg−Hg-Kontakte, als ‚Henkel' am Cluster **A** zweibindig (Tab. 3). Werden also nur die kurzen Abstände **a** bis **f** einbezogen, dann ist die Umgebung von **A**, wie in Abbildung 2 oben links gezeigt, als isolierter mehrschaliger Hg-Cluster $[Hg(12)Hg(2)_{12}Hg(1,3,4)_{48}]$ mit zusätzlich vier Hg(9)-Brücken über den Sechseckflächen anzusehen. Im Inneren dieses Clusters entspricht die Bindungssituation der von metallischem Quecksil-

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in der Kristallstruktur des Mercurids $Ba_{20}Hg_{103}$ (Bezeichnung der Abstände: **a** bis **f**: kurze kovalente Hg−Hg-Bindungen; **t**: Abstände in $[Hg_4]$-Tetraedern; **z**: Hg−Hg-Kontakte zu Zentren von $[HgHg_8]$-Würfeln; **w**: Würfelkanten).

| Atome | | Bez. | Abst. | Hfk. | CN | Atome | | Bez. | Abst. | Hfk. | CN | Atome | | Bez. | Abst. | Hfk. | CN |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ba(1) | – Hg(11) | | 358.9(2) | 3× | | Ba(2) | – Hg(9) | | 337.1(4) | | | | | | | | |
| | – Hg(4) | | 360.8(2) | 3× | | | – Hg(2) | | 353.4(2) | 6× | | | | | | | |
| | – Hg(1) | | 362.2(2) | 6× | | | – Hg(3) | | 363.7(3) | 3× | | | | | | | |
| | – Hg(2) | | 364.2(4) | 3× | | | – Hg(12) | | 375.6(4) | | | | | | | | |
| | – Hg(7) | | 373.6(3) | 3× | 18 | | – Hg(1) | | 395.7(2) | 6× | 17 | | | | | | |
| Ba(3) | – Hg(1) | | 344.0(2) | 4× | | Ba(4) | – Hg(3) | | 359.5(2) | 2× | | | | | | | |
| | – Hg(8) | | 349.4(2) | 2× | | | – Hg(4) | | 366.1(2) | 2× | | | | | | | |
| | – Hg(9) | | 351.4(2) | 2× | | | – Hg(1) | | 364.1(2) | 4× | | | | | | | |
| | – Hg(11) | | 352.1(4) | | | | – Hg(10) | | 364.7(1) | 4× | | | | | | | |
| | – Hg(3) | | 354.3(1) | 4× | | | – Hg(6) | | 378.6(3) | 2× | | | | | | | |
| | – Hg(10) | | 365.2(2) | 2× | | | – Hg(5) | | 381.8(3) | 2× | | | | | | | |
| | – Hg(13) | | 429.9(3) | 2× | 17 | | – Hg(2) | | 411.2(4) | 2× | 18 | | | | | | |
| Hg(1) | – Hg(2) | **a** | 288.9(2) | | | Hg(2) | – Hg(2) | **e** | 285.8(3) | | | Hg(3) | – Hg(1) | **c** | 288.0(2) | 2× | |
| | – Hg(1) | **b** | 288.6(2) | | | | – Hg(1) | **a** | 288.9(2) | 2× | | | – Hg(9) | **f** | 296.9(2) | | |
| | – Hg(3) | **c** | 288.0(2) | | | | – Hg(2) | | 308.2(3) | 2× | | | – Hg(13) | **z** | 302.9(3) | | |
| | – Hg(4) | **d** | 292.4(2) | | | | – Hg(12) | | 349.5(2) | | | | – Hg(8) | **w** | 340.2(2) | | |
| | – Hg(10) | | 317.6(2) | | | | – Ba(2) | | 353.4(2) | 2× | | | – Hg(10) | | 345.0(2) | 2× | |
| | – Hg(11) | | 328.9(2) | | | | – Ba(1) | | 364.2(3) | | | | – Ba(3) | | 354.3(1) | 2× | |
| | – Ba(3) | | 344.0(2) | | | | – Ba(4) | | 411.2(4) | | 3+3+4 | | – Ba(4) | | 359.5(2) | | |
| | – Ba(1) | | 362.2(2) | | | | | | | | | | – Ba(2) | | 363.7(3) | | 4+3+4 |
| | – Ba(4) | | 364.2(2) | | | | | | | | | | | | | | |
| | – Ba(2) | | 395.7(2) | | 4+2+4 | | | | | | | | | | | | |
| Hg(4) | – Hg(1) | **d** | 292.4(2) | 2× | | Hg(5) | – Hg(6) | **t** | 301.6(3) | 3× | | Hg(6) | – Hg(5) | **t** | 301.6(3) | 3× | |
| | – Hg(7) | **t** | 306.6(3) | | | | – Hg(13) | **z** | 303.1(6) | | | | – Hg(10) | | 309.1(2) | 3× | |
| | – Hg(4) | **t** | 308.2(3) | 2× | | | – Hg(10) | | 333.9(3) | 3× | | | – Hg(4) | | 328.1(3) | 3× | |
| | – Hg(6) | **t** | 328.1(3) | | | | – Hg(5) | | 340.4(5) | 3× | | | – Ba(4) | | 378.6(2) | 3× | 9+3 |
| | – Hg(11) | | 347.7(1) | 2× | | | – Ba(4) | | 381.8(3) | 3× | 4+6+3 | | | | | | |
| | – Hg(10) | | 317.7(2) | 2× | | | | | | | | | | | | | |
| | – Ba(1) | | 360.8(2) | | | | | | | | | | | | | | |
| | – Ba(4) | | 366.1(2) | | 10+2 | | | | | | | | | | | | |
| Hg(7) | – Hg(7) | **t** | 304.9(4) | 3× | | Hg(8) | – Hg(13) | **z** | 288.6(7) | | | Hg(9) | – Hg(3) | **f** | 296.9(2) | 3× | |
| | – Hg(4) | **t** | 306.6(3) | 3× | | | – Hg(9) | **t** | 301.8(2) | 3× | | | – Hg(8) | **t** | 301.8(2) | 3× | |
| | – Hg(11) | | 319.7(2) | 3× | | | – Hg(3) | **w** | 340.2(2) | 3× | | | – Ba(2) | | 337.1(5) | | |
| | – Ba(1) | | 373.6(3) | 3× | 9+3 | | – Hg(8) | **w** | 343.2(6) | 3× | | | – Ba(3) | | 351.4(2) | 3× | 6+4 |
| | | | | | | | – Ba(3) | | 348.1(2) | 3× | 10+3 | | | | | | |
| Hg(10) | – Hg(13) | **z** | 286.8(3) | | | Hg(11) | – Hg(7) | | 319.7(2) | 2× | | | | | | | |
| | – Hg(6) | | 309.1(2) | | | | – Hg(1) | | 328.8(2) | 4× | | | | | | | |
| | – Hg(1) | | 317.6(2) | 2× | | | – Hg(4) | | 347.7(1) | 4× | | | | | | | |
| | – Hg(4) | | 317.7(2) | 2× | | | – Ba(3) | | 352.1(4) | | | | | | | | |
| | – Hg(5) | | 333.9(3) | | | | – Ba(1) | | 358.9(2) | 2× | 10+3 | | | | | | |
| | – Hg(3) | | 345.0(2) | 2× | | | | | | | | | | | | | |
| | – Ba(3) | | 365.2(1) | | | | | | | | | | | | | | |
| | – Ba(4) | | 364.7(1) | 2× | 9+3 | | | | | | | | | | | | |
| Hg(12) | – Hg(2) | | 349.5(2) | 12× | | Hg(13) | – Hg(10) | **z** | 286.8(3) | 3× | | | | | | | |
| | – Ba(2) | | 375.6(4) | 4× | 12+4 | | – Hg(8) | **z** | 288.6(7) | | | | | | | | |
| | | | | | | | – Hg(3) | **z** | 302.9(3) | 3× | | | | | | | |
| | | | | | | | – Hg(5) | **z** | 303.1(6) | | | | | | | | |
| | | | | | | | – Ba(3) | | 429.9(3) | 3× | | | | | | | |
| | | | | | | | – Ba(3) | | 449.8(3) | 3× | 8+6 | | | | | | |

ber, das von einer äußeren kovalent gebundenen Hg-Hülle umgeben ist. Bei Einbezug auch der mittleren Hg−Hg-Abstände **t** (Abstände innerhalb von $[Hg_4]$-Tetraedern) gehören die Atome Hg(9) auch dem Tetraederstern in **C** an, und die Hg(4)-Atome bilden die äußeren Tetraederflächen der Hg-Bauelemente im Käfig **B** (s. u.). Ebenfalls innerhalb der Sodalith-Käfige **A** befinden sich die Ba(2)-Atome, deren Koordina-

tionssphäre (gemeinsam mit der Hg-Koordination von Hg(12)) in Abbildung 3 links dargestellt ist. Das 17-er Polyeder der Punktgruppe 3*m* kann als Zwitter aus Pentagondodekaeder und (einfach überkapptem) Tetrakaidekaeder beschrieben werden. Die Ba(2)−Hg-Abstände liegen im Bereich zwischen 337.1 und 395.7 pm (Tab. 3).

Die Sodalith-Käfige **B** (Zentrum auf 4*b*: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; hellgrau in Abb. 1) weisen ein etwas größeres Volumen auf ($V = 660.4 \times 10^6$ pm$^3$). Sie enthalten ein zentrales Tetraeder aus Hg(7)-Atomen ($d^{\mathbf{t}}_{\mathrm{Hg(7)-Hg(7)}} = 305$ pm), an das über Spitzen vier weitere Tetraeder [Hg(7)Hg(4)$_3$] ankondensiert sind (Abb. 2 unten links). Diese Verknüpfung der [$Hg_4$]-Tetraeder ist unmittelbar als Ausschnitt aus der kubischen Laves-Phase $MgCu_2$ zu sehen. Die zwölf äußeren Hg(4)-Atome dieser auch als Zunyit-artig zu bezeichnenden Baugruppe liegen direkt auf der Hälfte der Sechseckflächen (auf den $6^{\mathbf{lm}}_{\mathbf{BD}}$-Flächen) der Käfige und bilden damit gemeinsame Hg(4)$_3$-Flächen mit den Tetraedern innerhalb von **D**. Etwa an den Positionen, die im $MgCu_2$ von Magnesium eingenommen werden, befinden sich in $Ba_{20}Hg_{103}$ die Ba(1)-Kationen sowie die Atome Hg(11), die keine direkte Verknüpfung mit dem übrigen Hg-Teilverband aufweisen. Die beiden Koordinationssphären sind in Abbildung 3 Mitte in ihrer Orientierung zu dem [$Hg_4$]-Tetraederverband dargestellt: Ba(1) (Punktgruppe 3*m*) ist von insgesamt 18 Hg-Atomen ($d_{\mathrm{Ba-Hg}} = 358.9 - 373.6$ pm, Tab. 3) koordiniert, das Polyeder zeigt in Richtung der Käfige **A** die Form eines Rhombenkuboktaeders. In Richtung zum Zentrum von **B** entspricht es dem FK-16 Polyeder von Magnesium in der Laves-Phase $MgCu_2$. Sein Zentrum befindet sich etwa auf der Fläche $6^{\mathbf{kl}}_{\mathbf{AB}}$. Die Atome Hg(11) (Punktgruppe 2*mm*) sind von 10 Hg-Atomen in ungewöhnlich weiten Hg−Hg-Abständen zwischen 319.7 und 347.7 pm und drei Ba-Kationen koordiniert und nehmen damit eine eher für Kationen typische Position ein. Ihr Koordinationspolyeder entspricht ebenfalls zur Hälfte einem FK-16 Polyeder (Abb. 3 Mitte).

Die übrigen beiden $\beta$-Käfige sind mit $V = 840.1 \times 10^6$ pm$^3$ (**C**, bei 0,0,0; Wyckoff-Lage 4*a*) und $V = 1070.0 \times 10^6$ pm$^3$ (**D**, bei $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; Wyckoff-Lage 4*c*) deutlich größer. Diese beiden abgestumpften Oktaeder sind im Innern sehr ähnlich aufgebaut: In **D** bilden die Atome Hg(5) und Hg(6) gemeinsam einen Tetraederstern (TS [26]) [Hg(5,6)$_8$], wobei die Atome Hg(5) das innere Tetraeder bilden. Auch im Zentrum von **C** befindet sich ein vergleichbarer TS, der hier aus den beiden 16*e*-Lagen Hg(8) (inneres Tetraeder) und Hg(9) (äußeres Tetraeder) besteht. Die Käfige **C** und **D** sind über gemeinsame Sechseckflächen $6^{\mathbf{mn}}_{\mathbf{CD}}$ mit den größten Kantenlängen **m** und **n** zu einem Tetraederraumnetz verknüpft. Im Zentrum dieser gemeinsamen Sechseckfläche befindet sich ein Hg(13)-Atom, das würfelförmig ausschließlich von Quecksilber koordiniert ist. Die Tetraedersterne in den Käfigen **C** und **D** sind damit über gemeinsame Spitzen mit Würfeln [Hg(13)Hg(4,5,8,10)$_8$] verknüpft. Die Hg−Hg-Bindungslängen in den Tetraedersternen (**t**) und die Würfelkanten (**w**) sind mit Abständen von 301.6 bis 343.2 pm deutlich länger als die der ‚kovalenten' Hülle der Käfige **A**. Die jeweils andere Hälfte der Sechseckflächen teilen sich die Käfige **C** mit **A** ($6^{\mathbf{km}}_{\mathbf{AC}}$). Im Fall der abgestumpften Oktaeder **D** erfolgt über die $6^{\mathbf{ln}}_{\mathbf{BD}}$-Flächen und die Tetraeder [Hg(5)Hg(4)$_3$] die Verknüpfung zu den Laves-Baumotiven der Käfige **B**. Innerhalb von **C** bzw. **D** befinden sich die Ba(3)- bzw. Ba(4)-Kationen (jeweils Punktgruppe 2*mm*), deren 17- bzw. 18-fache Koordination durch Quecksilber in Abbildung 3 rechts gemeinsam mit den Tetraedersternen und dem Würfel gezeigt ist. Die Abstände $d_{\mathrm{Ba-Hg}}$ liegen mit 344.0 bis 429.9 pm wieder im erwarteten Bereich (Tab. 3).

Entsprechend dieser Beschreibung und der hohen Symmetrie der Struktur von $Ba_{20}Hg_{103}$ lassen sich verschiedenste Bezüge zu einfachen Strukturtypen herstellen: Die $\beta$-Käfige **A** und **B** bilden gemeinsam, wie auch die beiden Käfige **C** und **D**, Tetraederraumnetze (Diamant- bzw. Zinkblende-Strukturen). **A** und **D** sowie **B** und **C** bilden NaCl-analoge Teilstrukturen. Dies ist z. B. in Abbildung 4 hervorgehoben, in der die Hg-Baugruppen in **B** ($MgCu_2$-Ausschnitt/Zunyit) und **C** ([$Hg_8$]-Tetraedersterne bzw. [$ZnHg_8$]-Würfel) und die Sodalith-Käfige **A** und **D** als volle Polyeder gezeigt sind. Diese Art der Darstellung macht zudem nochmals die Verknüpfung des kovalenten Verbands um **A** mit den eher metallischen Hg-Teilstrukturen in **B**, **C** und **D**, (mit Tetraedern, Tetraedersternen und Würfeln als Strukturmotiven) deutlich.

Alternativ lässt sich die komplexe Gesamtstruktur der Titelverbindungen auch beschreiben, wenn nicht Hg(1), sondern die Atome der Lage Hg(10) als ‚Raumteiler' verwendet werden. Hierbei resultiert dann die Bor-Teilstruktur von $YB_{12}$, und die dabei gebildeten Lücken werden durch die beschriebenen Bauelemente besetzt: Die $B_{12}$-Kuboktaeder enthalten

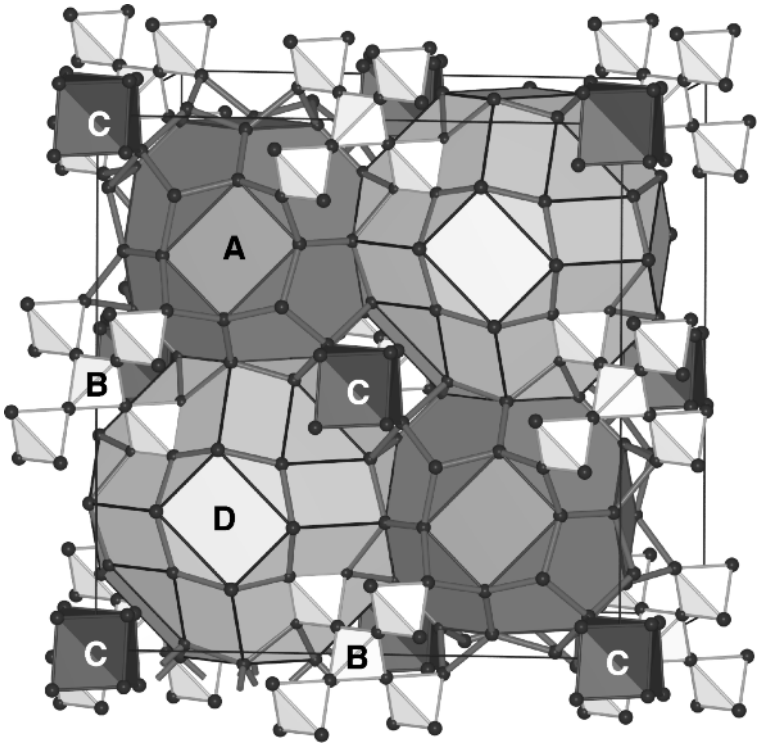


Abbildung 4. Alternative Darstellung der Kristallstruktur von $Ba_{20}Zn_5Hg_{99}$, die den Bezug zur NaCl-Struktur deutlich macht (Sodalith-Käfige **A**: dunkelgraue Polyeder; Käfige **B**: hellgraue Polyeder; $MgCu_2$-Ausschnitte: weiße Tetraeder; $[ZnHg_8]$-Würfel: schwarze Polyeder; [33]).

die TS aus Hg(5) und Hg(6), in den gekappten Tetraedern befinden sich die $MgCu_2$-Strukturausschnitte bzw. die TS $[Hg(8,9)]_8$, und die mehrschaligen Hg-Cluster um Hg(12) besetzen die großen abgestumpften Oktaeder (Y-Positionen).

*Vergleich mit den Zn/Cd-Mercuriden $Ba_{20}Cd_4Hg_{99}$ und $Ba_{20}Zn_5Hg_{99}$*

Die Cd-substituierte Variante von $Ba_{20}Hg_{103}$, $Ba_{20}Cd_4Hg_{99}$, ist direkt isotyp zum binären Mercurid. Die einzige Position, die vollständig durch Cadmium ersetzt werden kann, ist die Lage Hg(13), die die Zentren der Würfel zwischen den Sodalith-Käfigen **C** und **D** bildet. Dass bei der ‚Kolorierung' des Mercurid-Anions ausschließlich diese Position vom kleineren und weniger elektronegativen Metall ($\chi_{Hg} = 2.00$; $\chi_{Cd} = 1.69$; $\chi_{Zn} = 1.65$, Werte nach Pauling) eingenommen wird, überrascht, auch nach den Erfahrungen der Substitution von Hg durch Gallium, Indium, Zink und Cadmium in ‚$BaHg_4$' [12] bzw. $BaHg_6$ [7], nicht: Die Abstände der Atome $M(13)$ zu den Hg-Nachbarn (**z** in Tab. 3) sind kürzer als bei allen anderen zwölf Hg-Positionen. Auch entspricht die Umgebung dieser Lage der eines einfachen kubisch innenzentrierten Gitters (b. c. c.) ohne kovalente Bindungsanteile, was für das weniger elektronegative Element Cadmium ebenfalls folgerichtig scheint.

Die gleiche Position ist auch in der Zn-substituierten Verbindung vollständig durch das leichtere Homologe von Quecksilber ersetzt. Allerdings ist die Zn-Phase nicht direkt isotyp; vielmehr sind die Tetraedersterne im Käfig **C** durch den Einbau eines zusätzlichen Zn-Atoms auf die Position 4*a* (s. Strukturbestimmung) zu Zn-zentrierten Würfeln aufgeweitet (s. Abb. 5). Die Tabelle 4 enthält hierzu den Vergleich der Abstände in der reinen Quecksilber- und der Cd- mit denen der Zn-Verbindung. Es kommt zu einer erheblichen Aufweitung der TS, was sich besonders im Hg(8)−Hg(8)-Abstand des zentralen Tetraeders bemerkbar macht, der von 340.2 pm in der reinen Hg-Phase auf 419.9 pm aufgeweitet ist (Tab. 4). Die Zn−Hg-Abstände im resultierenden $[Hg(8,9)_8]$-Würfel betragen 257.1 (4×) und 289.1 pm (4×) und sind damit gut vergleichbar mit dem ebenfalls kurzen Hg−(Zn/Hg)-Abstand von 273 pm in der Verbindung $Ba_3ZnHg_{10}$ [12], in der die *M*-Lage noch zu 50% durch das größere Quecksilber besetzt ist.

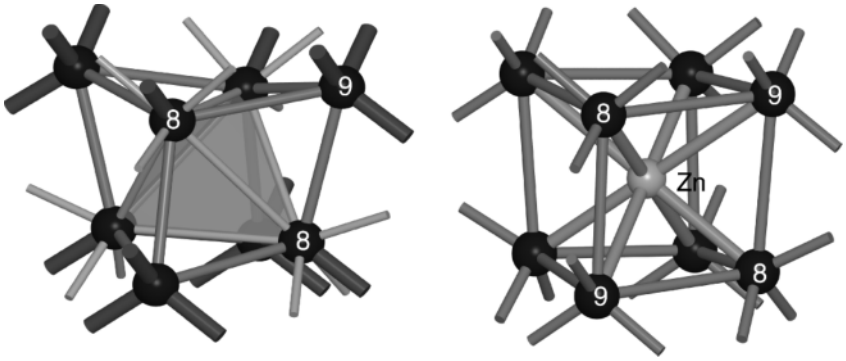


Abbildung 5. Verzerrung des Tetraedersterns (links) im Sodalith-Käfig **C** der Kristallstruktur von $Ba_{20}Hg_{103}$ zum $[ZnHg_8]$-Würfel in $BaZn_5Hg_{99}$ [33].

Tabelle 4. Vergleich der interatomaren Abstände [pm] in $Ba_{20}Hg_{103}$, $Ba_{20}Cd_4Hg_{99}$ und $Ba_{20}Zn_5Hg_{99}$ im Bereich des Tetraedersterns bzw. Würfels aus Hg(8/9) (s. Abb. 5).

| Atome | | Abstände in | | | Hfk. | CN |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Ba_{20}Hg_{103}$ | $Ba_{20}Cd_4Hg_{99}$ | $Ba_{20}Zn_5Hg_{99}$ | | |
| Hg(8) | – *M*(13) | 288.6(7) | 287.9(7) | 268.1(9) | | |
| | – Zn | – | – | 257.1(3) | | |
| | – Hg(9) | 301.8(2) | 300.8(2) | 316.4(2) | 3× | |
| | – Hg(3) | 340.2(2) | 339.1(2) | 311.1(2) | 3× | |
| | – Hg(8) | 343.2(6) | 343.3(5) | 419.9(5) | 3× | |
| | – Ba(3) | 348.1(2) | 349.5(2) | 348.0(2) | 3× | 10/11+3 |
| Hg(9) | – Zn | – | – | 289.1(2) | | |
| | – Hg(3) | 296.9(2) | 297.8(2) | 303.7(1) | 3× | |
| | – Hg(8) | 301.8(2) | 300.8(2) | 316.4(2) | 3× | |
| | – Ba(2) | 337.1(5) | 335.9(4) | 338.1(4) | | |
| | – Ba(3) | 351.4(2) | 351.4(2) | 350.5(2) | 3× | 6/7+4 |
| Zn | – Hg(8) | – | – | 257.1(3) | 4× | |
| | – Hg(9) | – | – | 289.1(2) | 4× | |
| | – Ba(3) | – | – | 426.0(2) | 4× | 8+4 |

*Bindungsverhältnisse in der Mercurid-Teilstruktur*

Da die theoretische Berechnung der elektronischen Struktur von $Ba_{20}Hg_{103}$ wegen der Größe der Elementarzelle bislang nicht möglich war, werden im Folgenden die Bindungsverhältnisse der kristallchemisch offensichtlich sehr unterschiedlichen Hg-Atome auf der Basis von Koordinationszahlen und Hg–Hg-Abständen analysiert und mit den Bader-Ladungen und den bindungskritischen Punkten einfacher Referenzverbindungen wie $BaHg_2$, $BaHg_6$ [7] und $BaHg_{11}$ [13] (sowie den ternären Zn-substituierten Mercuriden $BaZn_{0.6}Hg_{3.4}$ oder $Ba_3ZnHg_{10}$ [12]) verglichen, für die zuverlässige Bandstrukturrechnungen (DFT FP-LAPW-Niveau, GGA-Funktional) problemlos möglich waren. In Abbildung 6 sind hierzu die Hg–Hg-Abstände in den Kristallstrukturen der Hg-reichen Barium-Mercuride $BaHg_2$, $Ba_{20}Hg_{103}$, $BaHg_6$ [7] und $BaHg_{11}$ [2] sowie von elementarem Quecksilber grafisch dargestellt. Dabei sind stets alle Nachbarn der ersten Koordinationssphäre aller kristallographisch verschiedenen Hg-Positionen erfasst.

Die Hg-reichste Phase $BaHg_{11}$ [2] zeigt mit dem kuboktaedrisch ausschließlich von Hg koordinierten Hg(1) eine Lage mit einer Bindungssituation, die der im elementaren Quecksilber (6+6-Koordination) vergleichbar ist. Die Bader-Ladung von Hg(1) beträgt entsprechend nur −0.05 [13]. Ebenfalls nur wenig negativer geladen sind die Atome Hg(4), die das Kuboktaeder um Hg(1) bilden. Ihre Koordinationszahl ist ebenfalls 12, die Abstände zu den benachbarten 11 Hg-Nachbarn streuen von 310 bis 366 pm. Hg(2) und Hg(3) bilden die charakteristischen $[Hg_8]$-Würfel bzw. $[Hg_4]$-Vierringe in der $BaHg_{11}$-Struktur. Innerhalb dieser Bauelemente sind die Hg–Hg-Kontakte kürzer als 300 pm und damit kürzer als im elementaren Quecksilber. Die Bader-Ladungen dieser beiden Positionen sind mit −0.15 deutlich negativer. Die Struktur von $BaHg_6$ [7] besteht aus planaren Hg-Netzen aus Fünf- und Achtringen, innerhalb derer nochmals deutlich kleinere Abstände um 290 pm auftreten (Bereich I in Abb. 6). Die Hg-Atome sind in diesem Abstandsbereich ein-, zwei- oder dreibindig. Ebenfalls noch mit bindungskritischen Punkten behaftet sind

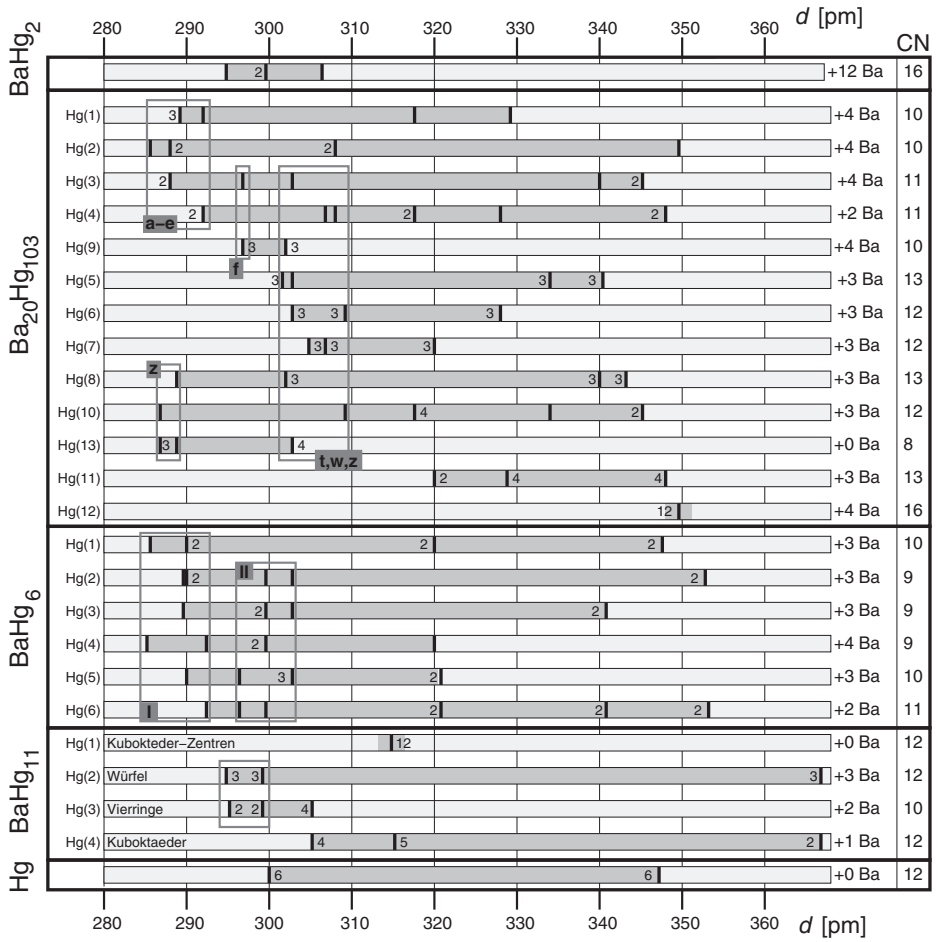


Abbildung 6. Vergleich der Hg–Hg-Abstände [pm] für die verschiedenen Hg-Lagen in (von oben nach unten) $BaHg_2$ ($KHg_2$-Typ), $Ba_{20}Hg_{103}$, $BaHg_6$, $BaHg_{11}$ und in elementarem Quecksilber.

die Abstände im Bereich II um 300 pm. Die Koordinationssphären der Hg-Atome werden durch weitere Hg- (ohne bindungskritische Punkte) und Ba-Atome auf 9 bis 11 erweitert. In $BaHg_6$ sind die Quecksilber-Atome kristallchemisch relativ ähnlich, ihre Bader-Ladungen liegen zwischen −0.143 und −0.257. Dabei wird die Lage mit der geringeren negativen Ladung auch durch das weniger elektronegative Element Indium ($\chi_{In} = 1.78$) substituiert [7]. In der deutlich Ba-reicheren Verbindung $BaHg_2$ ($KHg_2$-Typ) mit entsprechend erhöhter Ladung der Hg-Atome ($q_{Hg} = -0.593$) liegen die vier Hg–Hg-Abstände des Tetraederraumnetzes im Bereich um 300 pm (Abb. 6 oben). Die erste Koordinationssphäre von Quecksilber enthält hier keine weiteren Hg-Atome, sie besteht ausschließlich aus 12 Ba-Kationen. $BaHg_2$ bildet mit der Isotypie z. B. zur elektronenpräzisen Zintl-Phase $BaIn_2$ den Anschluss an die klassischen Zintl-Phasen, bei denen innerhalb des Polyanions rein kovalente Bindungen vorliegen und entsprechend die 8-*N*-Regel oder die Wade-Regeln die Bindigkeit der Atome erklären.

Die 13 kristallographisch unterschiedlichen Hg-Atome sowie die Abstände innerhalb des komplexen Mercurid-Polyanions von $Ba_{20}Hg_{103}$ lassen sich nun mit den Bindungsverhältnissen in diesen binären Referenzverbindungen vergleichen. Die Atome Hg(1) bis Hg(4) sowie Hg(9), die mit Abständen **a** bis **e** bzw. **f** (in Abb. 6 jeweils grau umrahmt) die kovalente Hülle der Sodalith-Käfige **A** bilden, entsprechen kristallchemisch den Hg-Atomen in $BaHg_6$. Die Zahl der kürzesten Bindungen im Bereich I liegt auch hier zwischen zwei und vier, die Gesamtkoordinationszahl beträgt 10 bzw. 11. Diese Atome sind vermutlich

diejenigen mit der höchsten negativen Ladung aller Hg-Atome in $Ba_{20}Hg_{103}$. Die Atome der Lagen Hg(5), Hg(6) und Hg(7), die die TS bzw. den Laves-artigen Bauverband bilden, zeigen ausschließlich mehrere (4–6) längere Hg−Hg-Kontakte oberhalb von 300 pm. Die Gesamtkoordinationszahl ist mit 12 bzw. 13 ebenfalls erhöht. Auch die Atome der Lagen Hg(8) und Hg(10), die gemeinsam mit Hg(3) und Hg(5) den Würfel um Hg(13) bilden, sind ähnlich koordiniert. Allerdings kommt hier der Abstand **z** zum Würfelzentrum Hg(13) als kurzer Hg−Hg-Kontakt hinzu. Zusätzlich zu den acht Hg-Nachbarn befinden sich die sechs nächsten Ba-Nachbarn von Hg(13) erst in sehr großen Abständen von 429 bzw. 450 pm und gehören damit bereits zur zweiten Koordinationssphäre (vgl. b. c. c.-Packung). Hg(13) ist damit kristallchemisch ähnlich dem Hg(1) in $BaHg_{11}$ (Kuboktaeder-Koordination), Hg(5) in $SrHg_8$ [11] (Antikuboktaeder), Hg(7) in $Cs_2Hg_{27}$ [4] (Ikosaeder) oder den Atomen in elementarem Hg ($CN = 6+6$). In diesen Vergleichsstrukturen beträgt die Koordinationszahl jedoch 12, und nicht, wie für Hg(13) in der Titelverbindung, 8. Dies erklärt die Verkürzung der Hg(13)−Hg-Abstände **z** in $Ba_{20}Hg_{103}$ um *ca.* 15 bis 20 pm (auf 287 bis 303 pm) gegenüber den Distanzen in den o. g. Referenzverbindungen. Abstandsdifferenzen in der gleichen Größenordnung werden bei polymorphen Metallen beim Wechsel von der f. c. c.- ($CN = 12$) in die b. c. c.-Packung ($CN = 8+6$) beobachtet [27].

Die Quecksilber-Atome der Lagen Hg(11) und Hg(12) sind in großen Abständen von 320 bis 350 pm von 8 bzw. 12 Hg-Nachbarn umgeben; die Koordinationssphäre wird zusätzlich durch drei bzw. vier Ba-Kationen auf 13 bzw. 16 vergrößert. Wie die Hg(2)-Atome in $Ba_3ZnHg_{10}$ [12], die so alternierend mit Barium in Hg-Kanäle eingebaut ist, dass sich die Koordinationspolyeder durchdringen, interpenetrieren auch die Hg(11)- und die Ba(1)-Polyeder innerhalb des Laves-artigen Strukturmotivs im Sodalith-Käfig **B** (s. Polyeder um Hg(11) und Ba(1) in Abb. 3 Mitte). Das FK-16-Polyeder um Hg(12) durchdringt in vergleichbarer Weise die Koordinationspolyeder um Ba(2) (Abb. 3 links).

Der Vergleich der vielen kristallchemisch unterschiedlichen Hg-Lagen in der Titelverbindung mit denen in weiteren Hg-reichen Mercuriden zeigt damit insgesamt, dass in dieser Verbindungsklasse vier verschiedene Arten von Hg-Atomen unterschieden werden können:

(i) Die stark kovalent gebundenen Hg-Atome mit zwei bis vier kurzen Hg−Hg-Bindungen um 290 pm (Bereich I bzw. **a**–**e**) tragen auch die deutlich negativsten Bader-Ladungen. In den Titelverbindungen gehören die Atome Hg(1) bis Hg(4) und Hg(9), die die kovalente Hülle um $[Hg(12)Hg(2)_{12}]$ bilden, in diese Kategorie; in $BaHg_6$ sind es alle Hg-Atome, in $BaHg_{11}$ die Atome Hg(2) und Hg(3). Atome dieser Gruppe i. haben in den Hg-reichen Amalgamen noch weitere Hg-Nachbarn im Bereich oberhalb von 300 pm benachbart. Auch diese Kontakte zeigen noch bindungskritische Punkte, allerdings mit geringerer Höhe. Weitere Hg-Atome (bis 350 pm) sowie zwei bis vier Ba-Kationen vervollständigen die Gesamtkoordinationssphäre auf 9 bis 11.

(ii) Atome, die mehrere (meist 6) Hg-Nachbarn mit kürzesten Hg−Hg-Abständen etwas oberhalb von 300 pm (300 bis 320 pm) aufweisen, bilden in den Strukturen miteinander Tetraeder (wie Cu in $MgCu_2$) oder Tetraedersterne (wie Zn im $NaZn_{13}$-Typ). Auch ihre Gesamtkoordinationszahl von 12 erinnert an die partiell negativ geladenen Metall-Atome in polaren intermetallischen Phasen wie z. B. den Laves-Phasen.

(iii) Die dritte Gruppe von Hg-Atomen ist ausschließlich von Hg umgeben und nach den Ergebnissen der Bandstrukturrechnungen für Hg(2) in $BaHg_{11}$ nahezu neutral. Der Hg−Hg-Abstand in den $[HgHg_n]$-Polyedern ($n = 8, 12$; Beispiele s. oben) hängt dabei, wie bei einfachen Metallen, deutlich von der Koordinationszahl $n$ ab. Im Fall von $n = 12$ beträgt er zwischen 315 und 330 pm, für die Würfel-Umgebung von Hg(13) ist er mit 287 bis 303 pm deutlich kürzer und erreicht damit Werte, die denen kovalenter Hg−Hg-Bindungen zwischen Atomen (i) entsprechen.

(iv) Hg-Atome ohne direkte Verknüpfung mit dem kovalenten (i) oder intermetallischen (ii) Netzwerk ($d^{min}_{Hg-Hg} \geq 320$ pm, keine bindungskritischen Punkte, z. B. Hg(2) in $Ba_3ZnHg_{10}$ und Hg(11/12) in $Ba_{20}Hg_{103}$) besetzen Kationen-artige Positionen in der Struktur. In Ba-Mercuriden liegt ihre Gesamtkoordinationszahl zwischen 13 und 16 und ist damit deutlich größer als die der Atomsorten (i) bis (iii). Allerdings ist die Koordinationssphäre dieser Hg-Atome noch kleiner als die der $Ba^{2+}$-Ionen, die in den Hg-reichen Amalgamen zwischen 17 und 24 beträgt. In Mercuriden der größeren Kationen wie $Ba^{2+}$, $K^+$, $Rb^+$ oder $Cs^+$ gibt es entsprechend keine statistisch besetzten $A$/Hg-Positionen. Dagegen können in Verbindun-

gen mit kleineren Kationen wie z. B. $Na^+$ [3, 28], $Ca^{2+}$ oder $Sr^{2+}$ [8] die Hg-Atome (iv) statistisch auch die *A*-Positionen einnehmen.

## Zusammenfassung und Ausblick

Das neue binäre Mercurid $Ba_{20}Hg_{103}$ liegt bezüglich seiner Zusammensetzung zwischen der strukturell vollständig charakterisierten inkongruent schmelzenden Phase $BaHg_6$ und der bislang nur anhand vorläufiger Einkristallstrukturuntersuchungen identifizierten Hg-ärmeren Verbindung $Ba_7Hg_{31}$. Das genaue Schmelzverhalten der Titelverbindung und die Details des Phasendiagramms Ba-Hg im Bereich des Hg:Ba-Verhältnisses um 4 sind Gegenstand laufender Untersuchungen. Dies gilt auch für die Kristallstruktur der hexagonalen Phase $Ba_7Hg_{31}$, die, wie die ebenfalls hexagonalen Mercuride $Na_{11}Hg_{52}$ [3] und die Ca- und Sr-Phasen $Ca_{10.92}Hg_{54.08}$ und $Sr_{10.48}Hg_{54.52}$ mit $Gd_{14}Ag_{51}$-Typ [8], Überstrukturreflexe zeigen, die zu einer Verdoppelung aller drei Gitterparameter führen.

Die komplexe kubische Struktur der Titelverbindung $Ba_{20}Hg_{103}$ zeigt mit 13 verschiedenen Hg-Lagen nebeneinander sämtliche Bindungsmodi des Elementes Quecksilber, die für die bemerkenswerte Phasenvielfalt Hg-reicher Mercuride verantwortlich sind: ausgeprägte kovalente Bindung mit zwei bis vier kurzen Hg−Hg-Abständen um 290 pm bestimmt die Hg-Hülle um den Quecksilber-reichen Cluster $[Hg(12)Hg(2)_{12}]$ im Sodalith-Käfig **A**. In den Käfigen **B** bis **D** dominieren etwas längere Hg−Hg-Kontakte (300 – 320 pm) und entsprechend höhere Koordinationszahlen. Die Strukturmotive entsprechen hier mit Tetraedern oder zu Tetraedersternen verknüpften Tetraedern denen einfacher polarer intermetallischer Phasen wie z. B. den Laves-Phasen oder dem $NaZn_{13}$-Typ. Zusätzlich finden sich Hg-Atome, die ausschließlich von Hg koordiniert sind und damit elementarem Quecksilber entsprechen, sowie Positionen mit weiter erhöhten Gesamtkoordinationszahlen zwischen 13 und 16, die nicht am übrigen Hg-Teilverband beteiligt sind und kristallchemisch bereits den Übergang zu Kationen-Positionen darstellen. Bei der Substitution von Quecksilber durch die leichteren Homologe bevorzugen Zink und Cadmium die Besetzung der eher ‚metallischen' Positionen mit einer homogenen Abstandsverteilung, die zudem die insgesamt verringerten *M*-*M*-Abstände und Koordinationszahlen aufweisen. Dies gilt analog für die Zn- und Cd-, aber auch die Ga- und In-Substitutionsvarianten von ‚$BaHg_7$' [29], $BaHg_6$ [7] oder ‚$BaHg_4$' [12]. Bei weiter erhöhten Zn/Cd- bzw. Ga/In/Tl-Substitutionsgraden eröffnet sich für die ternären Mercuride $A^{II}$-(Zn/Cd/Ga/In/Tl)-Hg eine interessante Kristallchemie: Erste Untersuchungen höher substituierter Ga/In/Tl-Mercuride zeigen, dass die hohe Elektronegativität von Quecksilber zur Ausbildung vielfältiger kovalenter Ga/Hg- bzw. In/Hg-Netzwerke mit bekannten, aber auch weiteren neuen Strukturtypen führt [30 – 32]. Im Fall der Zn- bzw. Cd-Substitution beobachtet man insbesondere bei den Hg-ärmeren Mercuriden weite Phasenbreiten (z. B. $Ba_7Cd_xHg_{31-x}$ [13]), die bei den vorliegenden komplexen Strukturen mit entsprechend verschiedenen kristallographischen Positionen Studien zur ‚Kolorierung' des Anions mit eher ‚kovalenten' Hg und eher ‚metallischen' Zn/Cd ermöglichen.

*Dank*

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

[1] H. J. Deiseroth, in Molecular Clusters of the Main Group Elements, (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2005** pp. 169–187.
[2] E. Biehl, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1073.
[3] C. Hoch, A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3262.
[4] C. Hoch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 853.
[5] E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 419.
[6] E. Biehl, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 389.
[7] M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.101.
[8] A. V. Tkachuk, A. Mar, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1313.
[9] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1549.

[10] M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2006**, *421*, 24.
[11] A. V. Tkachuk, A. Mar, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7132.
[12] M. Schwarz, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Solid State Chem.* doi:10.1016/j.jssc.2012.06.047.
[13] M. Schwarz, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2011**, *31*, 91.
[14] G. Bruzzone, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1975**, *39*, 271.
[15] G. Bruzzone, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1974**, *35*, 153.
[16] M. Puselj, Z. Ban, *Croat. Chem. Acta* **1978**, *51*, 75.
[17] G. Peyronel, *Gazz. Chim. Ital.* **1952**, *82*, 679.
[18] G. Peyronel, E. Pacilli, *Gazz. Chim. Ital.* **1943**, *73*, 29.
[19] C. Guminski, *J. Phase Equilibria* **2000**, *21*, 173.
[20] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
[21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
[22] L. M. Gelato, E. Parthé, STRUCTURE TIDY, A Computer Program to Standardize Structure Data, University of Geneva, Geneva (Switzerland) **1986**.
[23] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
[24] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, (Fax: +49-7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 424887 ($Ba_{20}Hg_{103}$) 424888 ($Ba_{20}Cd_4Hg_{99}$) und 424889 ($Ba_{20}Zn_4Hg_{99}$) erhalten werden.
[25] G. Bruzzone, M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.* **1974**, *B30*, 317.
[26] H. Nyman, S. Anderson, *Acta Crystallogr.* **1979**, *A35*, 934.
[27] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley Interscience, New York **1972**.
[28] V. Mihajlov, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1792.
[29] M. Wendorff, C. Röhr, (in Vorbereitung).
[30] J.-C. Dai, S. Gupta, O. Gourdon, H.-J. Kima, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8677.
[31] J.-C. Dai, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2104.
[32] M. Wendorff, C. Röhr, (in Vorbereitung).
[33] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 188.